

PRODUCTION METHOD OF PROPYLENE COPOLYMER

Publication number: JP2001288208

Publication date: 2001-10-16

Inventor: ISHIGAKI SATOSHI; HIKUMA SHINJI; SATSUBA TETSUYA

Applicant: SUNALLOMER LTD

Classification:

- **international:** C08F4/645; C08F4/659; C08F4/6592; C08F210/00; C08F210/06; C08F4/00; C08F210/00; (IPC1-7): C08F4/645; C08F210/06

- **European:**

Application number: JP20000110574 20000406

Priority number(s): JP20000110574 20000406

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001288208

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of a propylene copolymer capable of producing with a high polymerization activity, the method undergoing no influence due to a concentration of a catalyst component and its changes upon preparation of the catalyst and the copolymer having a little amount of a component that is extracted with a solvent. **SOLUTION:** The production method of the propylene copolymer comprises copolymerizing propylene and ethylene and/or a α -olefin other than the propylene using a polymerization catalyst comprising (A) a solid cocatalyst component, (B) a metallocene compound and (C) an organometallic compound, and previously contacting the compound (B) with the compound (C) and then contacting the resulting product with the component (A), and producing the propylene copolymer having a xylene-soluble matter at 25 deg.C being ≤ 2.0 wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-288208
(P2001-288208A)

(43)公開日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 4/645
210/06

識別記号

F I
C 0 8 F 4/645
210/06マーク (参考)
4 J 0 2 8

(21)出願番号 特願2000-110574(P2000-110574)

(22)出願日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 13 頁)

(71)出願人 597021842
サンアロマー株式会社
東京都文京区後楽二丁目3番21号

(72)発明者 石垣 聰
大分県大分市大字中ノ洲2番地 モンテ
ル・エスディーケイ・サンライズ株式会社
大分リサーチセンター内

(72)発明者 日隈 新次
大分県大分市大字中ノ洲2番地 モンテ
ル・エスディーケイ・サンライズ株式会社
大分リサーチセンター内

(74)代理人 10007517
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレン共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 触媒調製時における触媒成分の濃度やその変動による影響を受けず、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性をもって生成させることが可能なプロピレン共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 固体助触媒成分、(B) メタロセン化合物および(C) 有機金属化合物からなり、(B)と(C)とを予め接触させた後に(A)を接触させてなる重合用触媒により、プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させ、25°Cにおけるキシリレン可溶分が2.0重量%以下のプロピレン共重合体を製造することを含む、プロピレン共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 固体助触媒成分、(B) メタロセン化合物および(C) 有機金属化合物からなり、(B) と(C) を予め接触させた後に(A) を接触させてなる重合用触媒により、プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させ、25°Cにおけるキシリソ可溶分が2.0重量%以下のプロピレン共重合体を製造することを含む、プロピレン共重合体の製造方法。

【請求項2】 製造されるプロピレン共重合体のプロピレン単位の含有量が70.0~99.5重量%である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 (B) の濃度 [M] が0.001~0.25ミリモル/リットルとなる条件下に(A)、(B) および(C) が接触される、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとが0~130°Cの範囲の温度で共重合される、請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 (A)、(B) および(C) の接触が一50°C~+150°Cの範囲の温度で行なわれる、請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン共重合体の製造方法に関する。特に、本発明は、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性をもって生成させることのできる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン重合体の製造において、触媒構成成分を重合反応器の外で接触させて触媒調製を行いながら、この触媒を単離することなく重合反応系に直接導入する方法が行われている。その際、触媒構成成分が固体の触媒成分を含有する場合には、比較的多量の溶剤を圧入することにより固体触媒成分が運搬され、重合反応系内へ導入される。従って、このような溶剤の存在は、触媒調製時における触媒成分の濃度低下および濃度変動をもたらし、触媒性能や製造されるプロピレン重合体の性質にも影響を与えることがある。ことにメタロセン触媒においては、重合活性の著しい低下や、得られるプロピレン重合体の溶剤に抽出される成分が増加してしまうという問題があり、これは特にプロピレン共重合体を製造する場合に著しい。

【0003】 特開平11-092516号公報には、本発明で使用可能な触媒が開示されており、この触媒は高い初期活性でオレフィン重合体を与えることが記載されている。しかし、この公報には、本発明の思想、すなわち、比較的高いコモノマー含量の共重合体を製造する場合や触媒調製時におけるメタロセン化合物濃度が低い場

合においても、溶剤に抽出される成分が少ない共重合体を製造するために、特定の触媒調製の方法を採用することについては何ら開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明、触媒調製時における触媒成分の濃度やその変動による影響を受けず、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性をもって生成させることができないプロピレン共重合体の製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、メタロセン化合物、有機金属化合物および固体助触媒成分からなる重合用触媒において、メタロセン化合物および有機金属化合物を予め接触させた後に固体助触媒成分を接触させた重合用触媒は、メタロセン化合物濃度の活性および溶剤に抽出される成分量に対する影響が少なく、固体助触媒成分との接触時におけるメタロセン化合物濃度が低い場合においても高い重合活性を示し、かつ、溶剤に抽出される成分が少ないプロピレン共重合体を与えることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】 すなわち、本発明は、(A) 固体助触媒成分、(B) メタロセン化合物および(C) 有機金属化合物からなり、(B) と(C) を予め接触させた後に(A) を接触させてなる重合用触媒により、プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させ、25°Cにおけるキシリソ可溶分が2.0重量%以下のプロピレン共重合体を製造することを含む、プロピレン共重合体の製造方法を提供する。

【0007】 本発明において、好ましくは、製造されるプロピレン共重合体のプロピレン単位の含有量は70.0~99.5重量%であり、(B) の濃度 [M] が0.001~0.25ミリモル/リットルとなる条件下に(A)、(B) および(C) が接触され、プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとは0~130°Cの範囲の温度で共重合され、また(A)、(B) および(C) の接触は-50°C~+150°Cの範囲の温度で行なわれる。

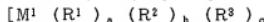
【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明における(A) 固体助触媒成分は、メタロセン触媒において使用される助触媒であって、固体状のものである。具体的には、アルミニオキサン、非配位性イオン含有化合物、有機アルミニウムを除くルイス酸性化合物等を微粒子担体上に担持したもの、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、無機珪酸塩などが例示される。

【0009】 アルミニオキサンとしては、メチルアルミニオキサン、エチルアルミニオキサン、イソブチルアルミニオキサン、メチルイソブチルアルミニオキサン等が例示される。非配位性イオン含有化合物としては、N, N, -ジ

メチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリフェニルカルバニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリーナーブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリエチルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、N, N-ジメチルアニリニウム [4-(クロロジメチルシリル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル] トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラート等が挙げられる。また、有機アルミニウムを除くルイス酸性の化合物としては、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等が例示される。

【0010】硅酸塩を除くイオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、これに含有されるイオンが交換可能なものという。より具体的には、 $\text{~T~I~} (\text{NH}_4 \text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



式中、 M^1 はホウ素またはアルミニウム、好ましくはホウ素であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても相異なってもよく、それぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子である。

【0013】上記式（1）中の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基等のアリール基、ハロゲン化アリール基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。これらのうちでは、アルキル基、アリール基およびハロゲン化アリール基が好ましく、アリール基およびハロゲン化アリール基が特に好ましい。

【0014】ハロゲン化アリール基の具体例としては、4-フルオロフェニル基等のフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基等のジフルオロフェニル基、2, 4, 5-トリフォルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフォルオロフェニル基等のトリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基等のテトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 4-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基等のビス（トリフルオロメチル）フェニル基、2, 3, 5-トリス（トリフルオロメチル）フェニル基、2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）フェニル基等のトリス（トリフルオロメチル）フェニル基、2, 3, 5, 6-テトラキス（トリフルオロメチル）フェニル基等のテトラキス（トリフルオロメチル）

等の、特開平10-168111号公報に記載されたものなどである。

【0011】無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土等が例示される。より具体的には、カオリナイト、モンモリナイト、バーミキュライト、ヘクトライト等の、特開平10-168111号公報に記載されたものなどである。これらは天然に産するものであってもよく、合成されたものであってもよい。本発明で使用される（A）固体助触媒成分は、非配位性イオン含有化合物が微粒子状担体に化学結合より結合したものであるのが好ましい。化学結合としては、共有結合、イオン結合、配位結合等が例示される。これらは、例えば、特表平5-701573号公報、WO96/40796号公報、WO96/41808号公報、WO97/19959号公報などに記載されている。

【0012】なかでも、（A）固体助触媒成分としては、下記一般式（1）で示される非配位性イオン含有化合物（a-1）と微粒子状担体（a-2）を接触させて得られるものが好ましい。



フェニル基、ペンタキス（トリフルオロメチル）フェニル基等およびそれらのフッ素原子を塩素原子、臭素原子等の他のハロゲン原子で置き換えたものなどが挙げられる。

【0015】これらのハロゲン化アリール基のなかでも、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などのフルオロフェニル基が好ましく、さらにはテトラフルオロフェニル基およびペンタフルオロフェニル基が好ましく、特にペンタフルオロフェニル基が好ましい。前記イオン性化合物（a-1）において、 R^4 は炭素数1~20のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、 o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基、4-フルオロ- m -フェニレン基、2-フルオロ- p -フェニレン基等のフルオロフェニレン基、4, 5-ジフルオロ- m -フェニレン基、3, 5-ジフルオロ- p -フェニレン基等のジフルオロフェニレン基、2, 4, 5-トリフォルオロフェニレン基、2, 4, 6-トリフォルオロ- m -フェニレン基、4, 5, 6-トリフォルオロ- m -フェニレン基、2, 3, 5-トリフォルオロ- p -フェニレン基、2, 3, 6-トリフォルオロ- p -フェニレン基等のトリフルオロフェニレン基、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ- o -フェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ- m -フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ- p -フェニレン基等のテトラフルオロフェニレン基が挙げられる。これらのうちでは、2, 4, 5-トリフォルオロ- m -フェニレン基、2, 4, 6-トリフォルオロ- m

フェニレン基、4, 5, 6-トリフルオロ-m-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-p-フェニレン基、2, 3, 6-トリフルオロ-p-フェニレン基、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-o-フェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-m-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-p-フェニレン基が好ましく、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-m-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-p-フェニレン基が特に好ましい。

【0016】イオン性化合物 (a-1) 中のLは、シリル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基のいずれかであり、好ましくはシリル基またはヒドロキシル基である。シリル基としては、下記一般式 (2) で表わされるものが挙げられる。



一般式 (2) において、Z¹、Z²、Z³、Z⁴ および Z⁵ はそれぞれ独立にハログン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基、炭素数1~20の炭化水素基のうちから選ばれ、Z³、Z⁴、Z⁵ のうちの少なくとも1つはハログン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基である。Z⁶ は酸素原子、イミノ基、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~20のアリーレン基、炭素数1~20のオキサアルキレン基のいずれかである。nは0または1~10の整数である。

【0017】上記シリル基の具体例としては、トリクロロシリル基等のトリハログノシリル基、メチルジクロロシリル基、エチルジクロロシリル基等のアルキルジハログノシリル基、ジメチルクロロシリル基、ジエチルクロロシリル基等のジアルキルハログノシリル基、フェニルジクロロシリル基、p-トリルジクロロシリル基等のアリールジハログノシリル基、ジフェニルクロロシリル基等のジアリールハログノシリル基、トリメトキシリル基、トリエトキシリル基等のトリアルコキシリル基、メチルジメトキシリル基等のアルキルアルコキシリル基、ジメチルエトキシリル基等のジアルキルアルコキシリル基、フェニルジメトキシリル基、トリルジメトキシリル基等のアリールジアルコキシリル基、ジフェニルメトキシリル基、ジトリルメトキシリル基、ジフェニルエトキシリル基等のジアリールアルコキシリル基などのアルコキ基含有シリル基、トリエセトキシリル基等のトリアシルオキシリル基、メチルジアセトキシリル基等のアルキルジアシルオキシリル基、ジメチルアセトキシリル基等のジアルキルアシルオキシリル基、フェニルジアセトキシリル基等のジアルキルオキシリル基等のアリールジアルオキシリル基、ジフェニルアセトキシリル基等のジアルキルアシルオキシリル基等のアルキルヒドロキシリル基等のアルキルヒドロキシリル基等が挙げられる。これらのうちでは、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、トリメトキシリル基、メチルジメトキシリル基、トリエトキシリル基、メチルジエトキシリル基、ジメチルエトキシリル基、ジメチルエトキシリル基、トリエセトキシリル基、メチルアセトキシリル基、メチルヒドロキシリル基、ジメチルヒドロキシリル基が好ましく、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル

基、ジメチルクロロシリル基が特に好ましい。

【0018】また、前記イオン性化合物 (a-1) において、a、b および c は0または1~3の整数、dは1~4の整数であり、かつ、a+b+c+d=4である。これらのうちでも好ましいのはd=1の化合物である。前記イオン性化合物 (a-1) において、Kは1価のカチオンである。具体的には、プロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ(p-トリル)カルベニウムイオンなどのトリアリールカルベニウムイオンやトリメチルカルベニウムイオン等のカルベニウムイオン、トロピリウムイオン、フェロセニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン、N、N-ジメチルアミニニウムイオン等のアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン、4-メチルビリジニウムイオン、2-シアノビリジニウムイオン、4-シアノビリジニウムイオン等のビリジニウムイオン、トリメチルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン等のオキソニウムイオン、トリメチルシリリウムイオン、トリエチルシリリウムイオン等のシリリウムイオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンなどが挙げられる。これらのうちで好ましいものは、プロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ(p-トリル)カルベニウムイオン等のトリアリールカルベニウムイオン、N、N-ジメチルアミニニウムイオン、N、N-ジエチルアミニニウムイオン等のジアルキルアミニニウムイオン、トリメチルオキソニウムイオンやトリエチルオキソニウムイオン等のトリアルキルオキソニウムイオンである。

【0019】本発明において好適に使用できる前記イオン性化合物 (a-1) の具体例としては、N、N-ジメチルアミニニウム [4-(クロロジメチルシリル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル] トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、N, N-ジメチルアミニニウム (4-トリクロロシリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラート等の、WO 96/41808号公報に記載されている化合物等が挙げられる。

【0020】本発明のプロピレン共重合体の製造方法において使用される微粒子状担体 (a-2) としては、金属酸化物、金属ハログン化物、金属水酸化物、金属アルコキシド、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、珪酸塩や有機高分子化合物等が挙げられる。これらは、必要に応じて、单

独または複数を組み合わせて用いることができる。これらは、有機アルミニウムや有機珪素化合物などで処理されていてもよい。

【0021】上記金属酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、カルシア、酸化亜鉛等が挙げられる。金属ハロゲン化物としては、例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ナトリウム等が挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。また、金属アルコキシドとしては、例えば、マグネシウムエトキシド、マグネシウムメトキシド等が挙げられる。

【0022】また、上記炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。硫酸塩としては、例えば、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。酢酸塩としては、例えば、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。また、珪酸塩としては、例えば、雲母、タルク等の珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム等が挙げられる。これらのうちでは、シリカ、アルミナ、雲母や、タルク等の珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム、珪酸ナトリウムなどの珪酸塩が好ましい。

【0023】また、上記有機高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体の部分鹹化物または完全鹹化物等のポリオリフィンおよびその変性物；ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの有機高分子化合物のうちで好ましいものは水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等の極性基を有するものであり、具体的には水酸基含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸等でグラフト変性した変性ポリオレフィン、エチレン-ビニルエステル共重合体の部分鹹化物または完全鹹化物等が挙げられる。

【0024】これらの微粒子状担体(a-2)の平均粒子径は、特に制限はないが、通常0.1~2,000μmの範囲であり、好ましくは1~1,000μm、さらに好ましくは5~100μmの範囲である。また、比表面積は、特に制限はないが、通常0.1~2,000m²/gの範囲であり、好ましくは10~1,500m²/g、さらに好ましくは100~1,000m²/gの範囲である。

【0025】前記非配位性イオン含有化合物(a-1)と微粒子状担体(a-2)との接触は、任意の方法により行なうことが可能であり、有機溶剤の非存在下に直接接触させてもよいが、一般には有機溶剤中で接触が行なわれるのがよい。ここで用いられる有機溶剤としては、

ベンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類やN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、メタノール、エタノール、プロパンノール、n-ブタノール等のアルコール類およびそれらの混合物等が挙げられる。

【0026】前記非配位性イオン含有化合物(a-1)と微粒子状担体(a-2)との接触は、使用する有機溶剤やその他の条件を考慮して任意の温度で行なうことができるが、通常は-80°C~+300°Cの範囲の温度で行なわれるのがよい。好ましい接触温度の範囲は-5°C~+200°Cであり、さらに好ましい範囲は0~150°Cである。

【0027】また、前記非配位性イオン含有化合物(a-1)の微粒子状担体(a-2)に対する使用量は、特に制限はないが、通常は(a-2)100重量部に対して(a-1)が0.0001~1,000,000重量部の範囲である。(a-1)の使用量を多くすれば触媒の重合活性は向上する傾向にあるが、重合活性と製造コストとのバランスを考慮すると、(a-1)の使用量は微粒子状担体(a-2)100重量部に対して、好ましくは0.1~10,000重量部の範囲であり、さらに好ましくは1~1,000重量部の範囲である。

【0028】本発明のプロピレン共重合体の製造方法において使用可能な(B)メタセレン化合物は、プロピレンを立体規則的に重合させるものであれば特に制限はないが、具体的にはビス(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル)(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(3-セチルシクロペンタジエニル)(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(3-セチルシクロペンタジエニル)(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライドなどが例示される。

【0029】また、(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)[4-t-ブチル-(1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2,4-ジメチル-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-エチル-1-イ

ンデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、
ビス(2-イ-アプロビル-1-インデニル)ジメチルシ
ランジルコニウムジクロライドなども使用可能である。

【0030】また、特開平6-184179号公報、特開平6-345809号公報などに記載の、インデニル骨格にさらに環が総合した構造を有するメタロセン化合物、すなわち、ビス(2-メチル-4, 5-ベンゾー-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-4, 5-ベンゾー-1-インデニル)メチルフェニルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)メチルフェニルシランジルコニウムジクロライド、1, 2-ビス(2-メチル-4, 5-ベンゾー-1-インデニル)エタジルコニウムジクロライド、ビス(4, 5-ベンゾー-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライドなども使用可能である。

【0031】また、特開平6-1000579号公報、特開平9-176222号公報などに記載されている、インデニル骨格の4位にアリール基を有するメタロセン化合物、すなわち、ビス[2-メチル-4-フェニル-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(2-ナフチル)-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(9-アントラセニル)-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(3,5-ジ-1-プロピルフェニル)-6-1-プロピル-1-インデニル]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス(2-メチル-4-フェニル-6-1-プロピル-1-インデニル)ジメチルシランジルコニウムジクロライドなどを使用可能である。

4-ヒドロ-1-アズレニル) (クロロメチル) メチルシランジルコニウムジクロライドなども使用可能である。

〔0033〕さらには、ビス〔2-メチル-(η^5 -1-インデニル)〕メチルフェニルシランジルコニウムジクロライド、1、2-ビス(η^5 -1-インデニル)エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス〔2-メチル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス〔2、4-ジメチル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス〔2、4、7-トリメチル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス〔2-エチル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス〔2- n -ブロビル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、〔2-エチル-(η^5 -1-インデニル)〕エタンジルコニウムジクロライド、1、2-ビス(η^5 -9-フルオレニル)エタンジルコニウムジクロライド、2-(3- t -ブチルシクロペンタジエニル)-2-(η^5 -1-インデニル)ブロバンジルコニウムジクロライド、2-(3- t -ブチルシクロペンタジエニル)-2-(4- t -ブチル-(η^5 -1-インデニル)ブロバンジルコニウムジクロライド、2-(3-メチルシクロペンタジエニル)-2-(η^5 -9-フルオレニル)ブロバンジルコニウムジクロライド、2-(3- t -ブチルシクロペンタジエニル)-2-(η^5 -9-フルオレニル)ブロバンジルコニウムジクロライドが使用可能である。

【0034】なかでも、特開平6-1000579号公報や特開平9-176222号公報などに記載されている、インデニル骨格の4位にアリール基を有するメタロセン化合物、特開平6-184179号公報や特開平6-345809号公報などに記載されている、インデニル骨格にさらに環が縮合した構造を有するメタロセン化合物、および特開平10-226712号公報や特開平10-279588号公報などに記載されている、アズレン骨格を有するメタロセン化合物が好ましく、特にビス[2-メチル-4, 5-ベンゾ(η^5 -1-インデニル)]ジメチルシランジルゴニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-フェニル-(η^5 -1-インデニル)]ジメチルシランジルゴニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-(η^5 -1-インデニル)]ジメチルシランジルゴニウムジクロライド、ビス(2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロ-1-アズレン)ジメチルシランジルゴニウムジクロライドが好ましい。

【0035】なお、これらのメタロセン化合物のジルコニウムをチタンやハフニウム等の他の金属に代えたもの、塩素原子を他のハロゲンや水素原子、アミド基、ア

ルコキシ基、メチル基やベンジル基などの炭化水素基に代えたものも、何らの制限無く使用することができる。本発明において使用される (C) 有機金属化合物は、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機亜鉛化合物および有機マグネシウム化合物の中から選ばれ、これらは複数を併用することも可能である。これらのうちでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0036】有機アルミニウム化合物は、炭素数1～20の炭化水素基を1以上有するものであり、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブロピルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムジクロライド、エチアルミニウムジクロライド等のジアルキルアルミニウムハライドやアルキルアルミニウムジハライド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどが挙げられる。

【0037】これらのなかでもトリアルキルアルミニウムが好ましく、さらには生成するプロピレン共重合体の粒子性状および重合反応器のファウリングの観点から、炭素数2～10の直鎖アルキル基または炭素数5～10の分岐アルキル基を有するものが好ましい。特に好ましくは炭素数3～10の直鎖アルキル基または炭素数5～10の分岐アルキル基を有するものであり、具体的にはトリ-*n*-ブロピルアルミニウム、トリ-*i*-ブロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウム、トリ-*n*-デシルアルミニウム、トリ-*i*-オクチルアルミニウムなどである。これらは、必要に応じて、単独でまたは複数を組み合わせて用いることができる。

【0038】有機リチウム化合物としては、フェニルリチウム等のアリールリチウムや、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*i*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等のアルキルリチウムなどが挙げられる。有機亜鉛化合物としてはジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等であり、有機マグネシウムとしてはジ-*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ブチルエチルマグネシウム、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムプロマイド、*n*-ブロピルマグネシウムプロマイド等のジアルキルマグネシウム、*i*-ブロピルマグネシウムプロマイド、*n*-ブチルマグネシウムクロライド、*i*-ブチルマグネシウムクロライド、*s*-ブチルマグネシウムクロライド、*t*-ブチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイドやこれらの塩素原子や臭素原子を他のハログンに代えたものなどのアルキルマグネシウムハライド等である。

【0039】本発明で使用される重合用触媒は、前記 (A) 固体助触媒成分、(B) メタロセン化合物および

(C) 有機金属化合物からなり、(B) と (C) を予め接触させた後に、(A) と接触させたものである。前記 (B) と (C) を予め接触させることにより、前記成分 (B) が低濃度の場合であっても、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性で生成させることができる。前記 (B) と (C) を予め接触させないと、特に前記成分が低濃度の場合には、重合活性が低下し、得られるプロピレン共重合体においては溶剤に抽出される成分が著しく増加してしまう。前記 (B) と (C) の接触後は直ちに (A) との接触に用いてもよいが、接触後任意の条件で保存した後に (A) との接触に用いてもよい。

【0040】前記 (B) と (C) の接触は、通常、炭化水素溶剤中で行われる。炭化水素溶剤としては、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレンジエーテルジメチルエーテル等のエーテル系炭化水素などが例示される。

【0041】接触は、好ましくは脂肪族炭化水素および/または脂環式炭化水素を含有する溶剤中で行われ、これにより (B) と (C) を接触させた成分の安定性が良好となる。具体的には、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等を含有する溶剤中で行なうことが好ましい。接触を行なう溶剤中における脂肪族炭化水素および/または脂環式炭化水素の含有量は、好ましくは20重量%以上であり、より好ましくは40重量%、よりさらに好ましくは60重量%、特に好ましくは80重量%である。

【0042】前記 (B) と (C) の使用量は、(B) に含有されるジルコニウム等の遷移金属1モルに対して、通常1～100、000モルの範囲であり、好ましくは10～50、000モル、さらに好ましくは50～10,000モルの範囲である。前記 (B) と (C) の接触は、通常-50℃～+150℃の範囲、好ましくは-20℃～+80℃、特に好ましくは0～60℃の範囲で行われる。また、接触の時間は任意であり、通常1分以上で十分である。

【0043】本発明で使用される重合用触媒は、上記に従い、前記 (B) と (C) を接触させた後、さらに (A) と接触させることにより調製される。ここで、(A) は予め (C) と接触したものであってもよい。すなわち、(B) と (C) を接触させた成分と (A) と (C) を接触させた成分とを接触させることも可能である。(A) との接触は、通常、炭化水素溶剤中で行われ、前記の炭化水素を使用することができる。これらのうちでは、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が好ましく、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、シクロヘキサ

ン、メチルシクロヘキサンが特に好ましい。また、ここで使用する炭化水素溶剤は前記(B)と(C)の接触に用いたものと同じであってもよく、異なってもよい。

【0044】(A)との接触は、通常-50°C～+150°Cの範囲、好ましくは-20°C～+80°Cの範囲で行われる。特に(B)と(C)を脂肪族炭化水素および/または脂環式炭化水素を含有する溶剤中で予め接触させた場合には、-20°C～+70°Cの範囲で接触させることができ好ましく、0～50°Cの範囲で接触させることができ好ましい。また、上記以外の場合には、30～80°Cの範囲で接触させることができ好ましく、35～65°Cの範囲で接触させることができさらに好ましい。また、接触は、前記(B)と(C)の接触と同じ温度で行ってもよく、異なる温度で行ってもよい。接触の時間は任意であるが、通常10秒～10時間の範囲であり、好ましくは1分～5時間、さらに好ましくは2分～2時間の範囲である。(A)との接触後は、活性の経時変化を避けるために、生成した触媒を単離することなく、重合反応器に導入し、プロピレン共重合体の製造に使用することが望ましい。

【0045】(A)との接触時における(B)の濃度に制限はないが、通常0.0001～100ミリモル/リットルの範囲であり、好ましくは0.001～10ミリモル/リットル、さらに好ましくは0.001～1ミリモル/リットルの範囲である。特に、本発明においては、(B)の濃度が希薄な場合、例えば、0.001～0.25ミリモル/リットル、ことに0.001ミリモル/リットル以上0.2ミリモル/リットル未満の濃度においても溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性で得ることが可能である。一般に、メタセレン化合物は、有機溶剤、特に脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素に対する溶解度が低いため、触媒調製時のメタセレン化合物濃度を高くすることは必ずしも容易ではない。本発明の製造方法は、上記のようなメタセレン化合物濃度が低い場合においても、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性をもって生成させるため、非常に有利である。

【0046】前記(A)に対する(B)の使用量は、通常(A)の100重量部に対して、(B)が0.01～80重量部であり、好ましくは0.05～50重量部、さらに好ましくは0.1～20重量部、特に好ましくは0.5～10重量部の範囲である。前記(A)が、非配位性イオン含有化合物が微粒子状担体に化学結合したものである場合、(A)に対する(B)の使用量は(B)中に含有されるジルコニウム等の遷移金属1モルに対し、(A)中の非配位性イオン含有化合物が0.05～1.0モルであることが好ましく、より好ましくは0.1～5.0モル、さらに好ましくは1～10モル、特に好ましくは2.5～4.0モルの範囲である。

【0047】本発明のプロピレン共重合体の製造方法

は、上記重合用触媒によりプロピレンとエチレンおよび/またはα-オレフィンとを共重合させ、通常この触媒1g当たり1,000g以上、好ましくは3,000g以上、より好ましくは5,000g以上、特に好ましくは7,000g以上、最も好ましくは9,000g以上のプロピレン共重合体を得る。

【0048】ここで使用可能なα-オレフィンは、1-ブテン、1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペニテン、1-デセン、ビニルシクロヘキサン等およびこれらの混合物であり、本発明の精神を逸脱しない範囲においてステレン、ビニルトルエンといったビニル芳香族化合物やブタジエン、イソブレーン、クロロブレーン、1、4-ヘキサジエンといった共役ジエンまたは非共役ジエンなどの少量を共重合させることも可能である。

【0049】特に、本発明は、プロピレン含有量が70.0～99.5重量%のプロピレン共重合体の製造に適しており、さらにはヒートシール材料として有用な、プロピレン含有量が70.0～97.5重量%、ことにプロピレン含有量が85.0～97.3重量%、とりわけプロピレン含有量が90.0～97.0重量%、特にプロピレン含有量が93.0～96.5重量%のプロピレン共重合体の製造に適しており、かかる範囲の共重合体を製造した場合にもキシレン可溶分の少ない共重合体を与える。キシレン可溶分が多いと、ブロッキング性や剛性の低下をもたらし、ヒートシール材料としての商品価値を損なうことがある。

【0050】また、本発明のプロピレン共重合体の製造方法により製造されるプロピレン共重合体の重量平均分子量は、通常50,000以上であり、好ましくは80,000以上、さらに好ましくは100,000以上である。本発明のプロピレン共重合体の製造方法においては、任意の重合方法を採用することができる。具体的には、液体プロピレン中で行う塊状重合、不活性溶剤の存在下に液相中で行う溶液重合やスラリー重合、気相モノマー中で行う気相重合が挙げられる。これらのうちでは塊状重合および気相重合が好ましく、特に好ましくは塊状重合である。

【0051】重合温度は、生産性や製造するプロピレン共重合体の分子量を考慮して任意に選択されるが、通常0～130°Cの範囲であり、好ましくは20～120°C、さらに好ましくは40～100°C、特に好ましくは56～95°C、最も好ましくは60～90°Cの範囲である。圧力は、液相中の重合においては常圧～7.0MPa、気相中では常圧～5.0MPaの範囲が一般的であり、得ようとするプロピレン共重合体の性質や生産性などを考慮して、適当な範囲で選択することができる。また、重合時には、水素の導入や温度、圧力の選定などの任意の手段により分子量を調節することが可能である。

【0052】なお、本発明のプロピレン共重合体の製造方法においては、プロピレンとエチレンおよび/またはプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合に先だって、少量のオレフィンを予備重合することも可能である。予備重合を行うことによりファウリングの発生や塊状重合体の生成を抑制することができる。予備重合において、オレフィンは、前記重合用触媒1 g当たり、通常0.1~2.000 g、好ましくは1.0~1.000 g、さらに好ましくは1.0~500 g、特に好ましくは50~250 gの範囲となるように重合される。

【0053】ここで使用されるオレフィンに制限はなく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の直鎖状オレフィンや、4-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペニテン等の分岐オレフィン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルナン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ノルボルネン、ジシクロベンタジエン等の環状オレフィンなどが使用される。これらの中でも好ましいものはエチレン、プロピレン、1-ブテン等の直鎖状オレフィン、ビニルシクロヘキサン等の環状オレフィンであり、特にプロピレンを主成分として含むことが好ましい。

【0054】予備重合の方法に特に制限はなく、任意の希釈剤中で、あるいは希釈剤の非存在下に、液状または気体のオレフィンと接触させることにより行なわれる。予備重合の温度は、特に制限はなく、通常-80°C~+150°Cの範囲であり、好ましくは0~100°C、より好ましくは10~90°C、さらに好ましくは20~80°Cの範囲である。予備重合を行なった後は、そのまま重合に使用してもよく、また洗浄や乾燥といった工程を経た後に使用することも可能である。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、この明細書において記述する特性の評価は、下記の方法により行われたものである。

プロピレン含量の測定：FT-IRスペクトルを測定した後、組成が既知の試料より作成した検量線を用いて算出した。

【0056】キシレン可溶分Xsの測定

プロピレンランダム共重合体約2 gを正確に秤量し（これをW (g) とする）、これを窒素気流下で250 mlの沸騰キシレンに溶解させた。その後、この溶液を25°Cまで冷却し、30分間放置し、生成した沈殿を速やかに沪過した。得られた沪液の100 mlを採取して恒量を求めるアルミ容器に入れ、これを窒素気流下で加熱することによりキシレンを蒸発させた。蒸発残分の重量を求め（これをm (g) とする）、下式（3）よりプロピレンランダム共重合体のキシレン可溶分Xsを求めた。

【0057】

$$X_s (\text{重量\%}) = m \times 250 / W \quad (3)$$

(A) 固体助触媒成分の用意
成分 (A-1)

ジクロロメタン6 mlにイオン性化合物 (a-1) としてN, N-ジメチルアニリニウム [4-(トリクロシリル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル] ト里斯 (ベンタフルオロフェニル) ボラート0.3 gを溶解させた溶液と、ジクロロメタン30 mlに微粒子担体 (a-2) としてシリカ0.5 gを加えたスラリーを混合し、攪拌下に2時間還流させた。その後、上澄みを除去し、ジクロロメタンで洗浄することにより成分 (A-1) を得た。

【0058】成分 (A-2)

前記成分 (A-1) の調製において、イオン性化合物 (a-1) としてN, N-ジメチルアニリニウム [4-(クロロジメチルシリル)-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル] ト里斯 (ベンタフルオロフェニル) ボラートを用いた以外は同様に行い、成分 (A-2) を得た。

【0059】成分 (A-3)

モンモリロナイトを用いた。
(B) メタロセン化合物の用意

成分 (B-1)

ビス [2-メチル-4-(1-ナフチル)- (η⁵-1-インデニル)] ジメチルシランジルコニウムジクロライドを用いた。

【0060】成分 (B-2)

ビス [2-メチル-4-フェニル- (η⁵-1-インデニル)] ジメチルシランジルコニウムジクロライドを用いた。

実施例1

1) 成分 (B) と成分 (C) の接触

窒素気流下に、30 mlのフラスコに成分 (B-1) を5.1 μmol採取し、このフラスコに室温で成分 (C) として0.5モル/リットルのトリ-*n*-ブチルアルミニウム（以下、TNBAと略す）のヘキサン溶液を10.2 ml加え、室温で1時間攪拌した。

【0061】2) 重合用触媒の調製（成分 (A) との接触）

窒素気流下に、30 mlのフラスコに成分 (A-1) を10 mg採取後、ヘキサンを0.4 mlおよび上記の成分 (B-1) および成分 (C) を含む溶液を0.4 ml添加し、30°Cで10分間攪拌して、重合用触媒のスラリーを得た。接触時における成分 (B) の濃度は、0.25ミリモル/リットルであった。

【0062】3) プロピレンとエチレンの共重合

1.5リットルのオートクレーブに、成分 (C) として0.5モル/リットルのTNBAのヘキサン溶液1 ml、水素150 ml（常圧での容積）およびプロピレン8モルを加え、65°Cに昇温した後、上記重合用触媒を

オートクレーブ中に圧入し、重合を開始した。重合開始1分後に、エチレンをその分圧が0.25 MPaとなるまで導入し、70°Cでプロピレンとエチレンを共重合させた。エチレンの導入から30分後、メタノールを圧入して重合を停止させた。未反応のプロピレンを除去し、プロピレン共重合体を得た。

【0063】結果（触媒の構成、反応成績および共重合体の組成）を表1に示す。

実施例2

実施例1の重合用触媒の調製（成分（A）との接触）において、ヘキサンの使用量を0.6 ml（成分（B-1）の濃度は0.20ミリモル/リットル）とした以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0064】実施例3

実施例1の重合用触媒の調製（成分（A）との接触）において、ヘキサンの使用量を1.6 ml（成分（B-1）の濃度は0.10ミリモル/リットル）とした以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例4

実施例1の重合用触媒の調製（成分（A）との接触）において、ヘキサンの使用量を3.6 ml（成分（B-1）の濃度は0.05ミリモル/リットル）とした以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0065】実施例5

実施例1の重合用触媒の調製（成分（A）との接触）において、ヘキサンの使用量を9.6 ml（成分（B-1）の濃度は0.02ミリモル/リットル）とした以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例6

実施例3において、プロピレンとエチレンの共重合を、エチレンをその分圧が0.40 MPaとなるまで導入して行った以外は同様にして、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0066】実施例7

実施例1において、重合用触媒の調製（成分（A）との接触）の際に、ヘキサンの使用量を0.2 ml（成分（B-1）の濃度は0.33ミリモル/リットル）とし、またプロピレンとエチレンの共重合を、エチレンをその分圧が0.20 MPaとなるまで導入して行った以外は同様にして、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0067】実施例8

実施例3において、プロピレンとエチレンの共重合を、エチレンをその分圧が0.15 MPaとなるまで導入して行った以外は同様にして、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例9

実施例1において、成分（A-1）の代わりに成分（A-2）を使用した以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0068】実施例10

実施例3において、TNBAの代わりにトリ-n-オクチルオルミニウム（TNOA）を使用した以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例11

実施例3において、TNBAの代わりにn-ブチルリチウム（NBL）を使用した以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0069】実施例12

実施例3において、成分（B-1）の代わりに成分（B-2）を使用し、プロピレンとエチレンを15分間共重合させた以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例13

実施例3において、成分（B-1）の代わりに成分（B-2）を使用し、重合用触媒の調製を5°Cで30分間行った以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0070】実施例14

1) 成分（B）と成分（C）の接触

窒素気流下に、30 mlのフラスコに成分（B-1）を5.1 μmol採取し、このフラスコに室温で成分（C）として0.5モル/リットルのTNBAのトルエン溶液を10.2 ml加え、室温で1時間攪拌した。

【0071】2) 重合用触媒の調製（成分（A）との接触）

窒素気流下に、30 mlのフラスコに成分（A-1）を10 mg採取後、トルエンを1.6 mlおよび上記の成分（B-1）および成分（C）を含む溶液を0.4 ml添加し、40°Cで40分間攪拌し、重合用触媒のスラリーを得た。接触時における成分（B）の濃度は0.10ミリモル/リットルであった。

【0072】3) プロピレンとエチレンの共重合

上記重合用触媒を用い、実施例1と同様に反応を行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

実施例15

実施例14において、重合用触媒の調製（成分（A）との接触）を55°Cで10分間行った以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0073】実施例16

実施例1において、成分（A-1）の代わりに成分（A-3）を使用した以外は同様に行ない、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

比較例1

重合用触媒の調製に当たり、以下の操作に従い、成分

(A) と成分 (C) の接触後に成分 (B) を接触させた以外は実施例3と同様に行い、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0074】重合用触媒の調製

窒素気流下に、30mlのフラスコに成分 (A-1) を10mg採取後、ヘキサンを1.5mlおよび成分 (C) として0.5モル/リットルのTNBAのヘキサン溶液を0.5ml加え、室温で1分間攪拌した。次に、0.5ミリモル/リットルの成分 (B-1) のトルエン溶液を0.5ml添加し、30°Cで15分間攪拌し、重合用触媒のスラリーを得た。接触時における成分 (B) の濃度は0.10ミリモル/リットルであった。

【0075】比較例2

比較例1においてヘキサンの使用量を4.0mlとした以外は同様に行い、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

比較例3

比較例1においてヘキサンの使用量を9.0mlとし、プロピレンとエチレンを60分間共重合させた以外は同

様に行い、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

【0076】比較例4

重合用触媒の調製に当たり、以下の操作に従い、成分 (A) と成分 (B) の接触後に成分 (C) を接触させた以外は実施例3と同様に行い、プロピレン共重合体を得た。結果を表1に示す。

重合用触媒の調製

窒素気流下に、30mlのフラスコに成分 (A-1) を10mg採取後、ヘキサンを1.5mlおよび0.5モル/リットルの成分 (B-1) のトルエン溶液を0.5ml加え、室温で1分間攪拌した。次に、成分 (C) として0.5ミリモル/リットルのTNBAのヘキサン溶液を0.5ml添加し、30°Cで15分間攪拌し、重合用触媒のスラリーを得た。接触時における成分 (B) の濃度は0.10ミリモル/リットルであった。

【0077】

【表1】

表 1

(A)	(B)	(C)	[M] ^{•1}	接触温度 ^{•2} °C	重合活性 ^{•2} g/g-触媒・時間	エチレン 含量 ^{•3} %	プロピレン 含量 ^{•3} %	キシレン 可溶分 wt.%
実施例 1	A-1	B-1	TBBA	0.25	30	58000	3.5	96.5
実施例 2	A-1	B-1	TBBA	0.20	30	48000	3.2	96.8
実施例 3	A-1	B-1	TBBA	0.10	30	49000	3.1	96.9
実施例 4	A-1	B-1	TBBA	0.05	30	44000	3.4	96.6
実施例 5	A-1	B-1	TBBA	0.02	30	41000	3.3	96.7
実施例 6	A-1	B-1	TBBA	0.10	30	66000	5.4	94.6
実施例 7	A-1	B-1	TBBA	0.33	30	48000	2.9	97.1
実施例 8	A-1	B-1	TBBA	0.10	30	19600	1.7	98.3
実施例 9	A-2	B-1	TBBA	0.10	30	44000	3.2	96.8
実施例 10	A-1	B-1	TBDA	0.10	30	54000	3.6	96.4
実施例 11	A-1	B-1	NBL	0.10	30	17400	3.3	96.7
実施例 12	A-1	B-2	TBBA	0.10	30	84000	3.1	96.9
実施例 13	A-1	B-2	TBBA	0.10	5	56000	3.4	96.6
実施例 14	A-1	B-1	TBDA	0.10	40	37000	3.1	96.9
実施例 15	A-1	B-1	TBDA	0.10	55	35000	2.9	97.1
実施例 16	A-3	B-1	TBDA	0.25	30	26000	3.5	96.5
比較例 1	A-1	B-1	TBDA	0.10	30	28000	3.0	97.0
比較例 2	A-1	B-1	TBDA	0.05	30	22000	3.3	96.7
比較例 3	A-1	B-1	TBDA	0.02	30	4900	3.1	96.9
比較例 4	A-1	B-1	TBDA	0.35	30	19600	3.4	96.6

*1: 成分 (B) の濃度 (ミリモル/リットル)、*2: 成分 (A) との接触温度

【0078】また、上記の結果を図1および図2に示す。図1から、本発明の製造方法は、接触時のメタロセン化合物濃度が低い場合においても、高い重合活性をもってプロピレン共重合体を生成させることができた。また、図2から、本発明の製造方法によれば、接触時のメタロセン化合物濃度が低い場合においても、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体が得られることがわかる。

【0079】

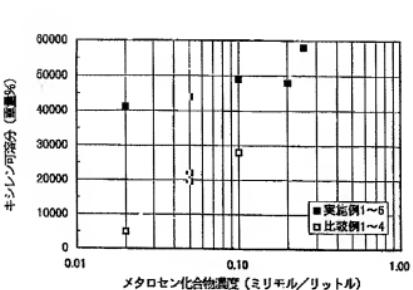
【発明の効果】本発明によれば、触媒調製時における触媒成分の濃度やその変動による影響を受けることなく、溶剤に抽出される成分の少ないプロピレン共重合体を高い重合活性をもって得ることができる。

【図面の簡単な説明】

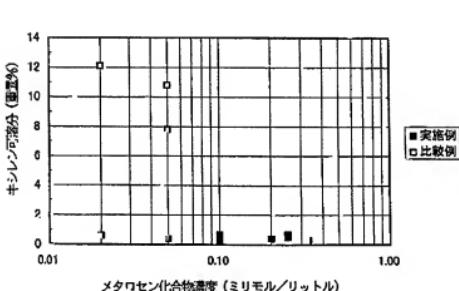
【図1】本発明の実施例より得られた結果を示すグラフ。

【図2】本発明の実施例より得られた結果を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 札場 哲哉
大分県大分市大字中ノ洲2番地 モンテ
ル・エスディーケイ・サンライズ株式会社
大分リサーチセンター内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC08A AC09A AC26A AC27A
BA01A BB01A BB01B BC01B
BC04B BC09B BC12A BC25A
CA14A CA16A CA22A CA24A
CA25A CA27A CA28A CA29A
CA30A CA36A CA49A CB08A
CB09A CB55A EB04 EB05
EB07 EB08 EB09 EB10 EB12
EB13 EB21 EC02 FA01 FA02
FA03 FA04 FA07 GA21 GB01